

# Continuous hydrogenation of unsaturated fats, fatty acids and ester(s) - by passing a mixt of starting material and hydrogen in a supercritical solvent over a solid bed catalyst

**Patent Number : DE4405029**

*International patents classification : C07C-031/56 C07C-069/30 C11C-003/12 B01J-023/42 B01J-023/44 B01J-023/72 B01J-023/755 C07C-051/36 C07C-051/48 C07C-053/126 C07C-057/03 C07C-057/12 C07C-067/303 C07C-069/24 C07C-069/26 C07C-069/533 C11B-003/10*

**• Abstract :**

DE4405029 A Process for continuous hydrogenation of unsaturated fats, fatty acids or fatty acid esters comprises dissolving the starting material and the hydrogen necessary for the hydrogenation in a supercritical solvent, reacting the components in the form of a homogeneous phase in the presence of a catalyst, and subsequently separating the fats or fatty acids from the supercritical solvent by releasing the pressure.

USE - Process is used for selective hardening of edible oils and fats of vegetable and animal origin with low cis/trans isomerisation; and also for complete hardening of fats and free fatty acids for technical applications.

ADVANTAGE - The process operates continuously, and exhibits considerably improved hydrogenation activity in comparison to prior art processes. (Dwg.0/1)

DE4405029 C Process for continuous hydrogenation of unsaturated fats, fatty acids or fatty acid esters comprises dissolving the starting material and the hydrogen necessary for the hydrogenation in a supercritical solvent, reacting the components in the form of a homogeneous phase in the presence of a catalyst, and subsequently separating the fats or fatty acids from the supercritical solvent by releasing the pressure.

USE - Process is used for selective hardening of edible oils and fats of vegetable and animal origin with low cis/trans isomerisation; and also for complete hardening of fats and free fatty acids for technical applications.

ADVANTAGE - The process operates continuously, and exhibits considerably improved hydrogenation activity in comparison to prior art processes. ((Dwg.0/0))

**• Publication data :**

Patent Family : DE4405029 A1 19950824 DW1995-40 C07C-069/30 13p \* AP: 1994DE-4405029 19940217

**WO9522591** A1 19950824 DW1995-40 C11C-003/12  
Ger 36p AP: 1995WO-EP00456 19950209 DSNW: AM AU BB BG  
BR BY CA CN CZ EE FI GE HU JP KG KP KR KZ LK LR LT LV  
MD MG MN MX NO NZ PL RO RU SI SK TJ TT UA US UZ VN  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT KE LU MC MW  
NL OA PT SD SE SZ UG  
AU9518082 A 19950904 DW1995-49 C11C-003/12 FD: Based  
on WO9522591 AP: 1995AU-0018082 19950209  
DE4405029 C2 19960404 DW1996-18 C07C-069/30 14p AP:  
1994DE-4405029 19940217

EP-745116 A1 19961204 DW1997-02 C11C-003/12 Ger FD:  
Based on WO9522591 AP: 1995EP-0909690 19950209; 1995WO-  
EP00456 19950209 DSR: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT  
SE  
AU-677900 B 19970508 DW1997-27 C11C-003/12 FD:  
Previous Publ. AU9518082; Based on WO9522591 AP: 1995AU-  
0018082 19950209  
BR9506806 A 19970930 DW1997-48 C11C-003/12 FD: Based  
on WO9522591 AP: 1995BR-0006806 19950209; 1995WO-  
EP00456 19950209  
JP09509440 W 19970922 DW1997-48 C11C-003/12 29p FD:  
Based on WO9522591 AP: 1995JP-0521550 19950209; 1995WO-  
EP00456 19950209

**US5734070** A 19980331 DW1998-20 C07C-031/56  
10p # AP: 1995WO-EP00456 19950209; 1996US-0689836  
19960814  
EP-745116 B1 19981118 DW1998-50 C11C-003/12 Ger FD:  
Based on WO9522591 AP: 1995EP-0909690 19950209; 1995WO-  
EP00456 19950209 DSR: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT  
SE  
DE59504267 G 19981224 DW1999-06 C11C-003/12 FD: Based  
on EP-745116; Based on WO9522591 AP: 1995DE-5004267  
19950209; 1995EP-0909690 19950209; 1995WO-EP00456  
19950209  
ES2126884 T3 19990401 DW1999-20 C11C-003/12 FD: Based  
on EP-745116 AP: 1995EP-0909690 19950209  
CN1140465 A 19970115 DW2000-44 C11C-003/12 AP:  
1995CN-0191599 19950209  
Priority n° : 1994DE-4405029 19940217; 1996US-0689836  
19960814  
Covered countries : 62  
Publications count : 13  
Cited patents : GB1481958; WO9406738 3.Jnl.Ref

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (DEGS ) DEGUSSA AG

Inventor(s) : BANKMANN M; BRAND R; MAGERLEIN H;  
PANSTER P; TACKE T; WIELAND S; MAEGERLEIN H

**• Accession codes :**

**• Derwent codes :**

**• Update codes :**

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Accession N° : 1995-302981 [40]  
Sec. Acc. n° CPI : C1995-135638

Manual code : CPI: A12-W11K D10-B02  
E10-G02E N02  
Derwent Classes : A97 D23 E17  
Compound Numbers : 9540-A0201-P

Basic update code : 1995-40  
Equiv. update code : 1995-40; 1995-49;  
1996-18; 1997-27; 1997-48; 1998-20; 1998-  
50; 1999-44; 1999-20; 2000-44

---

**THIS PAGE BLANK (USP)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C11C 3/12</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/22591</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>24. August 1995 (24.08.95)</b>
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/00456</b>	(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>9. Februar 1995 (09.02.95)</b>	
(30) Prioritätsdaten: <b>P 44 05 029.1 17. Februar 1994 (17.02.94) DE</b>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): DE GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weiss-frauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): TACKE, Thomas [DE/DE]; Hardtwaldallee 12, D-61381 Friedrichsdorf (DE). WIELAND, Stefan [DE/DE]; Starkenburgring 27, D-63069 Offenbach (DE). PANSTER, Peter [DE/DE]; Im Lochseif 8, D-63517 Rodenbach (DE). BANKMANN, Martin [DE/DE]; Karlsbader Strasse 39, D-63571 Gelnhausen (DE). BRAND, Reinhold [DE/DE]; Gustav-Adolf-Strasse 25, D-63450 Hanau (DE). MÄGERLEIN, Hendrik [DE/DE]; Am Eichbühel 28, D-61476 Kronberg (DE).	

(54) Title: HYDROGENATION OF UNSATURATED FATS, FATTY ACIDS OR FATTY ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: HÄRSEN VON UNGESÄTTIGTEN FETTEN, FETTSÄUREN ODER FETTSÄUREESTERN

## (57) Abstract

A process is disclosed for continuously hydrogenating unsaturated fats, fatty acids or fatty acid esters on a shaped catalyst in a solid bed. The reactants flow over the catalyst in the presence of a medium or solvent mixture in supercritical conditions. This leads to considerably improved activity and selectivity of the hydrogenation reaction compared with conventional trickle bed hydrogenation processes.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Härtzen von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett. Die Reaktanden werden in Gegenwart eines unter überkritischen Bedingungen stehenden Mediums oder Lösungsmittelgemisches über den Katalysator geleitet. Dies führt zu erheblich verbesserten Aktivitäten und Selektivitäten der Härtungsreaktion gegenüber konventionellen Rieselbetthärtungen.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Härten von ungesättigten Fetten, Fettsäuren  
oder Fettsäureestern**

**Beschreibung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Härten von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett.

Nachwachsende Fette oder Öle tierischer oder pflanzlicher Herkunft gehören zu den Triglyceriden. Sie bilden einen wesentlichen Bestandteil der menschlichen Ernährung. Freie Fettsäuren können durch Spaltung der Triglyceride in Fettsäuren und Glycerin gewonnen werden. Die Fettsäuren aus pflanzlichen oder tierischen Quellen haben Kettenlängen von 15 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Es handelt sich zumeist um ungesättigte Fettsäuren mit bis zu drei Doppelbindungen. Die Doppelbindungen, insbesondere in dreifach ungesättigten Fettsäuren, sind der Grund für die geringe thermische Stabilität und leichte Oxidierbarkeit der ungesättigten 20 Fettsäuren.

Mehrfach ungesättigte Fette sind für die menschliche Ernährung besonders wichtig, jedoch ist es häufig zur Verbesserung der Lagerstabilität und zur Verbesserung der Handhabbarkeit dieser Fette notwendig, die Doppelbindungen 25 der mehrfach ungesättigten Fettsäuren selektiv bis auf eine Doppelbindung zu hydrieren. Man spricht dann von selektiver Härtung. Natürliche Fette liegen fast vollständig in der cis-isomeren Form vor. trans-isomere Fette sind physiologisch minderwertig. Sie stehen in Verdacht, 30 zusammen mit den durchgehärteten Fetten den Triglycerid- bzw. Cholesterinspiegel des menschlichen Blutes zu erhöhen. Ziel der selektiven Härtung von Fetten ist es deshalb, die

Bildung von trans-Isomeren sowie die Bildung vollständig durchgehärteter Fette zu unterdrücken.

Für Anwendungen in der Industrie müssen die Doppelbindungen möglichst vollständig durch Hydrierung bei gleichzeitiger

- 5 Aufrechterhaltung des Säurecharakters der Fettsäuren entfernt werden. Diese vollständige Hydrierung der Doppelbindungen von Fettsäuren wird auch als Durchhärtung der Fettsäuren bezeichnet.

Der Sättigungsgrad von Fetten und Fettsäuren, d. h. ihr

- 10 Gehalt an noch verbliebenen Doppelbindungen, kann durch die Jodzahl Tg1-64 (Wijs-Methode) des A.O.C.S. bestimmt werden. Natürliche Fette weisen je nach dem Grad der Sättigung Jodzahlen zwischen 150 (Sojaöl) und 50 (Rindertalg) auf.

Fette und Fettsäuren werden vorwiegend noch chargenweise

- 15 bei Temperaturen von 100 - 300° C unter einem erhöhten Wasserstoffdruck von 1 - 35 bar in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators hydriert. Hauptsächlich kommen hierfür Nickelkatalysatoren in Form von feinverteiltem Nickel entweder direkt oder auf Siliziumoxid als Träger in  
20 Frage. Neben diesen Nickelkatalysatoren sind jedoch auch Edelmetall-Trägerkatalysatoren für die selektive bzw. vollständige Härtung von Fetten, Fettsäuren und Fettsäureestern bekannt. Edelmetall-Trägerkatalysatoren sind insbesondere für die kontinuierliche Härtung von  
25 Fetten und Fettsäuren in Rieselbettreaktoren geeignet.

So beschreibt z. B. die DE 41 09 502 die kontinuierliche Härtung von Rohfettsäuren im Rieselbett an einem Palladium/Titanoxid-Katalysator. Die Reaktionsmedien werden dabei in Form eines 2-Phasen-Gemisches aus flüssigen

- 30 Fettsäuren und Wasserstoff-Gas am Festbettkatalysator zur Reaktion gebracht. Die Hydrieraktivität in diesem Verfahren lässt dabei nur Raumgeschwindigkeiten von 1,2 h<sup>-1</sup> zu und sollte im Interesse einer höheren Wirtschaftlichkeit

verbessert werden. Zudem hat sich gezeigt, daß die selektive Härtung im Rieselbett zur Bildung von trans-Isomeren neigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein  
5 Verfahren zur kontinuierlichen Härtung von Fetten,  
Fettsäuren oder Fettsäureestern anzugeben, welches eine  
wesentlich verbesserte Hydrieraktivität aufweist. Das  
Verfahren soll sowohl für die selektive Härtung von eßbaren  
Fetten und Ölen mit geringer trans-Isomerenbildung geeignet  
10 sein, als auch für die vollständige Härtung von Fetten und  
freien Fettsäuren für technische Anwendungen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zum kontinuierlichen  
Härten von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder  
Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett  
15 gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Fette,  
Fettsäuren oder Fettsäureester zusammen mit dem für die  
Härtung benötigten Wasserstoff und in Gegenwart eines  
Überkritischen Mediums oder Lösungsmittels über einen  
Katalysator geleitet und dabei umgesetzt werden und daß  
20 anschließend die Fette, Fettsäuren oder Fettsäureester  
durch Entspannen vom Überkritischen Medium bzw.  
Lösungsmittel abgetrennt werden und damit als Reinsubstanz  
ohne Lösungsmittel vorliegen.

Überkritische Lösungsmittel bzw. Medien werden in vielen  
25 Bereichen der technischen Chemie als auch der  
Nahrungsmittelchemie eingesetzt. Haupteinsatzgebiet  
Überkritischer Medien in der Nahrungsmittelchemie ist die  
Extraktion bestimmter Nahrungsmittelkomponenten aus  
natürlichen Rohstoffquellen. Bevorzugt wird dafür  
30 Überkritisches Kohlendioxid eingesetzt, welches sich durch  
hohe Reinheit, gute Umweltverträglichkeit und relativ  
geringe Kosten auszeichnet. Das Härten von Fetten,  
Fettsäuren oder Fettsäureestern in Überkritischen Medien  
ist bisher noch nicht bekannt geworden.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu überraschend hohen Hydrieraktivitäten der eingesetzten Katalysatoren. Es hat sich gezeigt, daß die Hydrieraktivitäten gleichartiger Katalysatoren bei Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren um den Faktor 10 bis 50 größer sein können als beim Einsatz in der konventionellen Rieselbettährtung. Darüber hinaus weist das erfindungsgemäße Verfahren eine geringere cis/trans-Isomerisierung auf.

Das Verfahren arbeitet besonders vorteilhaft bei Reaktions-temperaturen zwischen der kritischen Temperatur  $T_{Kr.}$  des Lösungsmittels und dem zehnfachen Wert, bevorzugt zwischen  $T_{Kr.}$  und  $7 \cdot T_{Kr.}$ , und bei Drucken zwischen dem 0,8-fachen des Druckes  $P_{Kr.}$  des Lösungsmittels am kritischen Punkt und  $6 \cdot P_{Kr.}$ , bevorzugt zwischen  $P_{Kr.}$  und  $4 \cdot P_{Kr.}$ .

Geeignete Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind Aceton, Ammoniak, Butan, Kohlendioxid, Chloroform, Chlortrifluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlorfluormethan, 1,2-Dichlortetrafluorethan, Ethan, Ethylmethylether, Methan, Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid, n-Pantan, Propan, Schwefelhexafluorid, Trichlorfluormethan und Xenon. Durch binäre oder ternäre Gemische dieser Lösungsmittel können die Lösungseigenschaften an den zu lösenden Stoff angepaßt werden. Eine weitere Steigerung des Lösungsvermögens und der Selektivität der Lösungseigenschaften überkritischer Lösungsmittel kann durch Zugabe geringer Mengen (bis ca. 2 Vol.-%) sogenannter Modifikatoren erreicht werden. Als Modifikatoren eignen sich Alkohole (Methanol, Ethanol), Aldehyde, Ketone, Säuren, Kohlenwasserstoffe sowie Fluor/Chlor-Kohlenwasserstoff und Wasser.

Besonders geeignet sind Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische, deren kritische Temperatur im Bereich zwischen -120° C und 250° C liegt bei kritischen Drucken zwischen 20 und 200 bar und die eine Dichte am kritischen Punkt größer als 0,1 g/cm<sup>3</sup> aufweisen.

Bevorzugt eignen sich Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid, Propan und Pentan mit Dichten am kritischen Punkt zwischen 0,2 und 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Sie weisen ein gutes Lösevermögen für organische Materialien auf. Unter 5 den Reaktionsbedingungen des Verfahrens nehmen die Dichten des überkritischen Lösungsmittels mit steigendem Druck im Reaktor deutlich zu. Dadurch verbessert sich ihr Lösungsvermögen weiter. Im Falle von Kohlendioxid verdoppelt sich zum Beispiel die Dichte von etwa 0,5 g/cm<sup>3</sup> auf etwa 1 g/cm<sup>3</sup> 10 bei Erhöhung des Druckes von  $P_{Kr}$  auf  $5 \cdot P_{Kr}$  (jeweils bei der kritischen Temperatur).

Die kritischen Temperaturen liegen zwischen -94° C für Stickstoffmonoxid und 196,5° C für Pentan und ermöglichen damit eine besonders schonende Behandlung von organischen 15 Materialien. Bevorzugt werden Kohlendioxid mit einer kritischen Temperatur von 31° C, einem kritischen Druck von 72,8 bar und einer kritischen Dichte von 0,467 g/cm<sup>3</sup> sowie Distickstoffmonoxid mit einer kritischen Temperatur von 36,4° C, einem kritischen Druck von 71,5 bar und einer 20 kritischen Dichte von 0,452 g/cm<sup>3</sup> eingesetzt. Die Löse-eigenschaften von Kohlendioxid können durch Mischen mit Propan vergrößert werden (z.B. Mischung aus 75 Volumen-anteilen Kohlendioxid und 25 Volumenanteilen Propan).

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle bekannten 25 Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, also auch z. B. Nickel-, Platin-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium-Katalysatoren oder Kombinationen hiervon auf SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, Aktivkohle oder auf Mischungen hiervon wie z. B. MgO x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Besonders bewährt haben sich die 30 Platingruppenmetalle auf geformten Trägern. Die katalytische Aktivität kann durch Promotoren beeinflußt werden. So ist z. B. bekannt, daß Silber als Promotor für Nickel- und Palladium-Katalysatoren die Bildung von trans-Isomeren vermindert. In der Technik werden insbesondere 35 sulfidierte Nickelkatalysatoren eingesetzt.

Die Träger sollten eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen, um eine gute Dispersion der Katalysatormetalle zu ermöglichen. Vorteilhaft sind spezifische Oberflächen zwischen 10 und 1000 m<sup>2</sup>/g. Besonders wichtig für das 5 erfindungsgemäße Verfahren ist auch die Porenstruktur der Träger. Sie sollten ein Gesamtporenvolumen zwischen 0,05 und 6,5 ml/g aufweisen, welches sich überwiegend aus Meso- und Makroporen zusammensetzt. Mikroporen sind unerwünscht und sollten nur einen geringen Prozentsatz am Gesamtporen-10 volumen ausmachen.

Die Begriffe Mikro-, Meso- und Makroporen werden hier in Übereinstimmung mit den Definitionen der IUPAC verwendet. Gemäß diesen Definitionen umfassen die Porengruppen folgende Durchmesserbereiche:

15	Mikroporen:	d < 2 nm
	Mesoporen:	d = 2 ... 50 nm
	Makroporen:	d > 50 nm

Meso- und Makroporen garantieren durch ihre großen Porendurchmesser eine optimale Zugänglichkeit der auf ihren 20 Oberflächen abgeschiedenen katalytisch aktiven Edelmetallkristalle für die Fett-, Fettsäure- bzw. Fettsäureester-Moleküle. Unterstützt wird diese Zugänglichkeit durch die Tatsache, daß die verwendeten überkritischen Lösungsmittel eine geringe Viskosität 25 aufweisen.

Der Gehalt an Platingruppen-Metallen auf dem Träger sollte zwischen 0,05 und 5 Gew.-% betragen, bevorzugt zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-%.

Die Platingruppen-Metalle müssen auf dem Träger fein 30 verteilt abgeschieden werden, um eine möglichst große Metalloberfläche für den katalytischen Prozeß zur Verfügung zu stellen. Ein Maß für die Größe der katalytisch aktiven Metalloberfläche ist die Adsorption von Kohlenmonoxid. Sie

- sollte in Abhängigkeit vom Gehalt an Platingruppen-Metallen zwischen 0,05 und 5,0 ml CO/g der fertigen Katalysatorkörper liegen. Wird vorausgesetzt, daß ein Edelmetallatom ein CO-Molekül adsorbiert und letzteres sich wie ein
- 5 ideales Gas verhält mit einer angenommenen Projektionsfläche von  $6,25 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{Molekül}$ , so läßt sich aus den o.a. Werten eine aktive Oberfläche der Platingruppen-Metalle auf dem fertigen Katalysator von ca.  $0,1 - 10 \text{ m}^2/\text{g}$  Katalysator errechnen.
- 10 Die Katalysatorträger können beliebig geformt sein. Geeignet sind insbesondere alle für Festbett-Katalysatoren bekannten Formen, also Kugeln, Zylinder, Hohlzylinder und Speichenräder sowie monolithische Katalysatorträger in Form von Wabenkörpern mit parallelen Strömungskanälen oder
- 15 Schaumkeramiken mit einem offenen Porensystem. Die monolithischen Wabenkörper können durchgängig aus dem hochoberflächigen Trägermaterial bestehen (Vollkatalysator) oder aus einem inerten Tragkörper mit einer Beschichtung aus dem hochoberflächigen Trägermaterial aufgebaut sein
- 20 (Beschichtungskatalysator).

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß verglichen mit konventionellen Verfahren kleinteilige Katalysatorträger als Schüttgut eingesetzt werden können, ohne daß der Druckabfall über das

25 Katalysatorbett zu groß wird. Dies wird durch die geringe Viskosität des überkritischen Lösungsmittels ermöglicht. Vorteilhaft können deshalb Katalysatorträger eingesetzt werden mit äußeren Abmessungen im Bereich zwischen 0,1 und 3,0 mm, insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 mm. Dadurch

30 lassen sich sehr hohe Katalysatoraktivitäten erzielen. Bevorzugt werden kugelförmige Träger verwendet.

Wegen der geringen Abmessungen der Katalysatoren weisen sie in der Schüttung eine sehr hohe geometrische Oberfläche relativ zum Gesamtvolumen der Schüttung auf. Dies kommt der

35 katalytischen Aktivität der Katalysatorschüttung zugute.

Weiter verbessert werden kann diese Aktivität, wenn die Platingruppenmetalle auf diesen Trägern in einer äußeren Schale von 10 - 40 µm aufgebracht sind. Die Schalen-imprägnierung ist besonders für die selektive Fetthärtung 5 von Bedeutung. Sie verhindert nämlich, daß Fettmoleküle, die in das Innere des Katalysatorträgers hineindiffundiert sind, dort lange mit katalytisch aktiven Metallen in Berührung stehen und somit voll durchgehärtet werden. Für die vollständige Härtung von Fetten bzw. Fettsäuren können 10 dagegen auch voll durchimprägnierte Katalysatorträger eingesetzt werden.

Als Katalysatorträger eignen sich verschiedene Materialien. Sie müssen allerdings die obengenannten Forderungen an ihre physikalischen Eigenschaften erfüllen und gegenüber den 15 Reaktionsmedien, insbesondere gegenüber den Fettsäuren, beständig sein. Bei der konventionellen Fetthärtung haben sich Aktivkohle, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminium/Silizium-Mischoxide, Bariumsulfat, Titanoxid, mit Titanoxid beschichtete Glasperlen und Ionenaustauscherharze 20 bewährt. Diese Trägermaterialien können auch im erfindungsgemäßigen Verfahren eingesetzt werden. In optimaler Weise werden die genannten Forderungen aber von Organosiloxanamin-Copolykondensaten oder von polymeren, sekundären und/oder tertiären Organosiloxanamin- 25 Verbindungen oder von Organosiloxan-Polykondensaten erfüllt. Diese Trägermaterialien werden in den deutschen Patentschriften DE 38 00 563 C1, DE 38 00 564 C1, DE 39 25 359 C1 und DE 39 25 360 C1 bzw. der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 42 25 978.1 beschrieben. 30 Platingruppenmetall-haltige Katalysatoren auf diesen Trägern werden in den Patentschriften DE 41 10 705 C1 und DE 41 10 706 C1 offenbart.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Wirkungsweise des erfindungsgemäßigen Verfahrens zum Hydrieren von Fetten, 35 Fettsäuren oder Fettsäureestern.

- Figur 1 zeigt die schematische Darstellung der für die Beispiele benutzten Hydrierapparatur. (1) bezeichnet den Hydrierreaktor. Es handelt sich um ein 840 mm langes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 15,7 mm.
- 5 Dieses Edelstahlrohr ist etwa auf halber Höhe mit einer Katalysatorschicht (2) von 10 - 30 mm Höhe befüllt. Ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung befinden sich Stopfen aus Quarzwolle. Sie trennen das eigentliche Katalysatorbett von Glasperlen, die das freie verbleibende
- 10 Volumen des Edelstahlrohres ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung auffüllen. Die Inertschüttung oberhalb der Katalysatorschüttung dient gleichzeitig zum Vermischen des überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels mit den Reaktanden.
- 15 Der Reaktor besitzt einen äußeren Mantel (3), der zur Einstellung der Reaktionstemperatur im Gegenstrom von Siliconöl als Heizmedium durchflossen wird. Diese Anordnung garantiert, daß der Temperaturgradient über das Katalysatorbett sehr gering ist.
- 20 Die für das Verfahren benötigten Medien werden dem Reaktor von oben zugeführt. Stickstoff wird lediglich zum Spülen des Reaktors vor und nach einer Hydrierung eingesetzt. Dem überkritischen Gemisch aus Wasserstoff, Kohlendioxid und gegebenenfalls Propan wird oberhalb des Reaktors noch ein
- 25 eventuell benötigter Modifikator und das zu hydrierende Edukt zudosiert.
- Im Gegensatz zum konventionellen Rieselbettverfahren ist die hier gewählte senkrechte Aufstellung des Reaktorrohres nicht zwingend. In einer möglichen Ausführungsform des
- 30 Verfahrens bei hinreichender Verdünnung der Reaktanden im überkritischen Medium bzw. Lösungsmittel existiert eine nahezu homogene Phase, die bei jeder beliebigen Orientierung des Reaktorrohres über das Katalysatorbett gepumpt werden kann. Die senkrechte Aufstellung wurde hier
- 35 nur zur Vereinfachung der Beschreibung gewählt.

Nach Durchlaufen des Reaktors gelangen die Reaktionsmedien in einen Separator (4). In diesem Separator wird das Reaktionsgemisch aus Produkt, gegebenenfalls überschüssigem Wasserstoff und überkritischem Lösungsmittel durch

5 Entspannen auf Drucke unterhalb des kritischen Druckes in ein Zweiphasengemisch überführt. Beim Entspannen gehen das Lösungsmittel und der Wasserstoff in den gasförmigen Zustand über, wodurch das Lösungsvermögen des Lösungsmittels praktisch auf Null verringert wird. Das

10 Produkt der Hydrierreaktion scheidet sich deshalb als Flüssigkeit oder Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus und kann damit von dem gasförmigen Lösungsmittel und dem restlichen Wasserstoff getrennt werden. Das jetzt gasförmige Lösungsmittel und der restliche Wasserstoff

15 können entweder an die Atmosphäre abgegeben werden oder wieder komprimiert und in den Prozeß rezykliert werden. Das Entspannen des Reaktionsmediums nach Durchlaufen des Reaktors kann auch in mehreren Stufen unter Druckabnahme realisiert werden. Damit können die Reaktionsprodukte in

20 mehreren Fraktionen, je nach Löslichkeit im überkritischen Medium, abgeschieden werden.

Eine gegebenenfalls notwendige Stofftrennung z. B. durch Destillation kann damit eingespart werden.

Die Hydrierapparatur von Figur 1 wurde in den folgenden Beispielen für die kontinuierliche Hydrierung von Ethylestern verschiedener Fettsäuren eingesetzt, deren Hauptbestandteil der Linolsäure-Ethylester war. Das Edukt hatte im einzelnen folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1: Zusammensetzung des Eduktes

	Linolsäure-Ethylester	C18:2	:	76,8 Gew.-%
5	Ölsäure -Ethylester			
	cis-Form	C18:1(c):		13,2 Gew.-%
	trans-Form	C18:1(t):		0 Gew.-%
	Stearinsäure-Ethylester	C18:0	:	2,7 Gew.-%
	Palmitinsäure-Ethylester	C16:0	:	7,3 Gew.-%

Als überkritisches Lösungsmittel wurde reines Kohlendioxid bzw. ein Kohlendioxid-Propan-Gasmisch verwendet.

- 10 Linolsäure-Ethylester ist ein Ester der zweifach ungesättigten Linolsäure mit 18 Kohlenstoffatomen.

Die Doppelbindungen dieser Fettsäure werden in einer Folgereaktion, also nacheinander hydriert. Im Reaktionsprodukt finden sich deshalb neben Resten der

- 15 Linolsäure C18:2 die einfach ungesättigte Ölsäure C18:1 und die vollständig gesättigte Stearinsäure C18:0. Die einfach ungesättigte Ölsäure kann in zwei isomeren Formen vorkommen, nämlich als cis-Form C18:1(c) und als trans-Form C18:1(t). Ölsäure aus natürlichen Quellen weist 20 überwiegend die cis-Form auf. Während des Hydrierens wird die Ölsäure teilweise zur trans-Form isomerisiert.

Zur Analyse des Reaktionsproduktes wurde die Flüssigkeit ständig aus dem Separator entfernt und eine Probe davon in einem Gaschromatographen untersucht und die gebildeten 25 Reaktionsprodukte identifiziert und quantitativ bestimmt.

Aus diesen Messungen konnte die Selektivität der Bildung von Ölsäure gegenüber Stearinsäure ermittelt werden sowie der Grad der cis/trans-Isomerisierung.

- Als Maß für die integrale Aktivität A der Katalysatoren in 30 dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde a) die Jodzahl-Abnahme, normiert auf eine Stunde, b) die spezifische

Jodzahl-Abnahme, normiert auf eine Stunde und 1 g aktives Metall, sowie c) die spezifische Hydrieraktivität in Anzahl der Mole Wasserstoff, die pro Gramm aktives Metall aM und pro Stunde umgesetzt wurden, aus der Jodzahl der Proben berechnet. Die Jodzahl (JZ) ist ein Maß für die Anzahl der im Produkt noch nicht abgesättigten Doppelbindungen und wird in Gramm Jod, die von 100 g der Proben absorbiert werden, angegeben. Sie wird gemäß der offiziellen Methode Tg1-64 (Wijs-Methode) des A.O.C.S. bestimmt. Aus der Jodzahl JZ<sub>Edukt</sub> des Eduktes und der Jodzahl JZ<sub>Produkt</sub> des Produktes berechnet sich die spezifische Hydrieraktivität A zu

$$A = \frac{(JZ_{Edukt} - JZ_{Produkt}) \times \Phi}{100 \times g \text{ aM} \times M_{Jod}} \left[ \frac{\text{mol H}_2}{\text{g aM} \times \text{h}} \right]$$

- $\Phi$  = Massendurchfluß des Edukts in [g/h]  
 15 g aM = Gramm aktives Metall [g]  
 $M_{Jod}$  = Molmasse von Jod in [g Mol]

Die spezifische cis/trans-Isomerisierung B wird dimensionslos angegeben als Prozent trans-Isomer im gebildeten Produkt nach GC-Analytik in Relation zur Jodzahl-Abnahme.

$$B = \frac{\% \text{ - trans - Isomer}}{(JZ_{Edukt} - JZ_{Produkt})}$$

Es kamen vier verschiedene Katalysatorsysteme zum Einsatz, die mit ihren Eigenschaften in Tabelle 2 aufgeführt sind. Beim Pd/C-Katalysator handelt es sich um einen Schalenkatalysator (20 µm Schale) auf einer mesoporösen Kugelkohle. Pd/OFP bezeichnet einen Palladium-Katalysator auf einem Träger aus einem organofunktionellen Polysiloxan gemäß Beispiel 2 der Patentschrift DE 41 10 706 C1.

Als Unedelmetall-Katalysator kam der kommerzielle Katalysator RCH Ni 55/5 TST von Hoechst zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen Trägerkatalysator mit einem Gehalt

von etwa 54 Gew.-% Nickel auf 4 Gew.-% Mangan enthaltendem Kieselguhr.

In Tabelle 2 sind die untersuchten Katalysatorsysteme durch Angaben zur Form und Größe des Trägermaterials sowie durch 5 Angaben zu seiner Porenstruktur charakterisiert. Bezüglich des Nickel-Katalysators enthält die Tabelle nur die aus den Datenblättern entnehmbaren Parameter.

Die in Tabelle 2 angegebenen Porenvolumina wurden im Falle von Mikro- und Mesoporen durch Auswertung von Stickstoff-10 Adsorptionsisothermen nach DIN 66133 bestimmt. Das Porenvolumen der Makroporen wurde durch Hg-Porosimetrie ebenfalls nach DIN 66133 ermittelt.

Tabelle 2 enthält weiterhin Angaben über die Art der Verteilung der Platingruppen-Metalle über den Querschnitt 15 der Katalysatorträger und zur Feinteiligkeit der Platingruppenmetalle gemessen durch ihre Kohlenmonoxidadsorption.

Tabelle 2 Eigenschaften der Katalysatoren

Kataly-sator	Träger	Form	Größe [mm]	Mikro	Poren [ml/g] Meso	Makro	total
Pd/C	C	Kugeln	0,4-0,8	0,19	0,42	0,14	0,75
Pd/OFP	OFP	Kugeln	0,3-0,8	-	1,54	0,72	2,26
Pt/OFP	OFP	Kugeln	0,4-0,8	-	1,48	0,68	2,16
Ni/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Granulat	0,45-1,0				0,5

Kataly-sator	katalytisches Metall	Metall Verteilung	Metall Gehalt [%]	CO-Aufnahme [ml CO/g Kat]
Pd/C	Pd	20 µm Schale	0,5	0,39
Pd/OFP	Pd	20 µm Schale	1,0	0,65
Pt/OFP	Pt	durchim-prägniert	2,0	0,22
Ni/SiO <sub>2</sub>	Ni	homogen	54	

Beispiel 1

- Das in Tabelle 1 charakterisierte Edukt aus Ethylestern verschiedener Fettsäuren wurde erfindungsgemäß in Gegenwart eines überkritischen Mediums unter Verwendung der
- 5 Katalysatoren der Tabelle 2 bei den in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsbedingungen hydriert. Die in Tabelle 3 angegebene Raumgeschwindigkeit (LHSV = liquid hourly space velocity) ist das stündlich pro Katalysatorvolumen dosierte Flüssigkeitsvolumen des Reaktionsendproduktes.
- 10 Die Ergebnisse bezüglich spezifischer Hydrieraktivität A, Jodzahl-Abnahme pro Stunde, spezifischer Jodzahl-Abnahme pro Stunde und der spezifischen cis/trans-Isomerisierung sind in Tabelle 3 aufgeführt. Tabelle 3 enthält außerdem einen Vergleich mit Rieselbetthärtungen aus verschiedenen
- 15 Literaturquellen.

Wie Tabelle 3 zeigt, können in Gegenwart eines überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels in der Härtung von Fetten und Ölen, Fettsäuren bzw. Fettsäureestern mit geeigneten Katalysatoren viel bessere Aktivitäten und auch

20 geringere cis/trans-Isomerisierungen als in der bekannten kontinuierlichen Rieselbetthärtung erzielt werden. Katalysator 2 (Pd/OFP) weist bei deutlich verminderter Bildung von trans-Isomeren im Vergleich zu kommerziellen Pd/C- (Kat. 5) bzw. Ni/SiO<sub>2</sub>- (Kat. 6) Katalysatoren 65-fach

25 bzw. 292-fach bessere metallspezifische Hydrieraktivitäten auf. In bezug auf die metallspezifische Jodzahl-Abnahme sind die Faktoren 149 bzw. 837. Auch gegenüber dem Pd/Polystyrol-Katalysator (Kat. 4) ergeben sich im erfindungsgemäßen Verfahren noch um Größenordnungen höhere

30 Aktivitäten, aber auch deutlich geringere cis/trans-Isomerisierungen. Die Pd/C- (Kat. 1) bzw. Pt/OFP- (Kat. 3) Katalysatoren weisen im erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls sehr gute Aktivitäten bzw. Selektivitäten auf, besser als vergleichbare Katalysatoren in der Riesel-

35 betthärtung (Kat. 4 - 9). Diese Ergebnisse wurden zudem

noch bei 60° C erzielt, während die meisten der anderen zitierten Versuche bei deutlich höherer Temperatur durchgeführt wurden.

- Aus der Literatur ist bekannt, daß Platin als
- 5 Aktivkomponente bei der Hydrierung von Fetten, Fettsäuren und Fettsäureestern wenig geeignet ist. Aus Tabelle 3 ist jedoch ersichtlich, daß der Pt/OFP-Katalysator in Gegenwart eines überkritischen Mediums oder Lösungsmittel durchaus gute Hydrieraktivitäten aufweist und sich besonders durch
- 10 eine geringe Bildung von trans-Isomeren auszeichnet.

Palladium-Katalysatoren sind dagegen in der Rieselbett-härtung für die Bildung von trans-Isomeren bekannt (siehe Katalysatoren 4 und 5 in Tabelle 3). Im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren ist die Bildung von trans-Isomeren durch

15 die Palladium-Katalysatoren jedoch stark vermindert.

Der kommerzielle Nickel-Katalysator (Katalysator 10) wurde sowohl im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren als auch im konventionellen Rieselbettverfahren eingesetzt. Im konventionellen Rieselbettverfahren wurde bei 170°C, einem

20 Wasserstoffdruck von 20 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 5 h<sup>-1</sup> gearbeitet. Im erfindungsgemäßen Verfahren konnte die Temperatur auf 120°C gesenkt werden. Trotzdem wurde eine um 25 bis 30 % höhere Hydrieraktivität bei deutlich verminderter cis/trans-Isomerisierung beobachtet.

- 25 Die Angaben in Tabelle 3 weisen den Vorteil der erfindungsgemäßen Hydrierung in Gegenwart überkritischer Medien bzw. Lösungsmittel nach. Die Katalysatoren auf OFP-Trägern mit ihrer optimalen Porenstruktur führen dabei zu besonders guten Resultaten.
- 30 Während die Katalysatoren 1, 2 und 3 für technische Anwendungen des erfindungsgemäßen Hydrierverfahrens trotz ihres kleinen Partikeldurchmessers gut geeignet sind, ist das für die Katalysatoren 4, 5 und 6 bei der

konventionellen Rieselbettährtung nicht der Fall. Ihre Partikeldurchmesser sind für dieses Verfahren zu klein und führen zu einem hohen Druckverlust im Rieselbett. Typische Korngrößen für die Anwendung im Rieselbett liegen deshalb 5 bei 1 bis 5 mm und haben ein weiteres Absinken der spezifischen Hydrieraktivität gegenüber den Werten der Katalysatoren 4, 5 und 6 in Tabelle 3 zur Folge.

- Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren arbeitet dagegen mit einem Reaktionsgemisch aus überkritischem Medium bzw.
- 10 Lösungsmittel, Wasserstoff und den zu hydrierenden Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern, welches aufgrund der überkritischen Bedingungen für das Lösungsmittel eine geringe Viskosität besitzt und deshalb auch bei kleinen Partikeldurchmessern im Bereich zwischen 0,1 und 1 mm zu 15 keinem übermäßigen Druckverlust im Katalysatorbett führt.

**Tabelle 3 Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw. Rieselbettährung**

Kat.-Nr.	Katalysator-bezeichnung/ Korndurch-messer	Hydrier-aktivität A	JZ-Abnahme [1/h]	spezifische JZ-Abnahme [1/nkg am]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter	Quelle
1	0,5 % Pd/C 0,3 - 0,8 mm	3,2	270	46154	0,23	60 °C, 100 bar CO <sub>2</sub> + Überstöchiom. H <sub>2</sub>	
2	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	14,3	1151	209273	0,11	LHSV 10 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
3	2 % Pt/OFP 0,4 - 0,8 mm	1,5	230	20909	0,08	Linolsäureethylester	
10	54% Ni/SiO <sub>2</sub> 0,45-1,0 mm	0,04	512	560	0,12	120 °C, 100 bar CO <sub>2</sub> , LHSV 5 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
10	"	0,03	429	470	0,25	170 °C, 20 bar H <sub>2</sub> , LHSV 5 h <sup>-1</sup>	Rieselbett- ährung
4	4 % Pd/Poly-styrol 0,3 - 0,8 mm	0,53	270	3375	0,3	100 °C, 3,45 bar H <sub>2</sub> , LHSV 6 h <sup>-1</sup> , Sojabohnenöl	JAOCS Vol. 66
5	1 % Pd/C 0,18-0,42 mm	0,22	28	1400	1,5	100 °C, 3,45 bar H <sub>2</sub> , LHSV 14 h <sup>-1</sup> , Sojabohnenöl	No. 7
6	50 % Ni/SiO <sub>2</sub> 0,03 mm	0,049	250	250	0,4	150 °C, 3,45 bar H <sub>2</sub> , LHSV 10 h <sup>-1</sup> , Sojabohnenöl	July 1989
7	2 % Pd/TiO <sub>2</sub>	0,12	57,8	2890	-	170 °C, 20 bar H <sub>2</sub> ,	DE 4109502
8	2 % Pd/C	0,23	57,2	5720	-	dest. Fettsäure	Degussa AG
9	0,5 % Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	48	9600	-	60 °C, 21,1 bar H <sub>2</sub>	DOS
						Fettsäure (Ölsäure)	2310985

Beispiel 2

Mit dem Pd/OFP-Katalysator Nr. 2 von Tabelle 3 wurde ein direkter Vergleich zwischen der konventionellen Rieselbetthärtung und der erfindungsgemäßen Härtung in 5 Gegenwart eines überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels durchgeführt.

Beide Versuche wurden unter exakt gleichen Reaktionsbedingungen in der beschriebenen Hydrierapparatur vorgenommen. Zur Simulation der konventionellen Rieselbett-10 härtung wurde das überkritische Lösungsmittel  $\text{CO}_2$  durch Stickstoff ersetzt. Die Raumgeschwindigkeit (LHSV) bei den Versuchen war jeweils  $15 \text{ h}^{-1}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Der Pd/OFP-Katalysator liefert auch in der konventionellen 15 Rieselbetthärtung unter erhöhtem Stickstoffdruck sehr gute Aktivitäten und weist eine geringe Neigung zur Bildung von trans-Isomeren auf. Das liegt an den guten Diffusions-eigenschaften des OFP-Trägers mit seiner nur aus Meso- und Makroporen bestehenden Porenstruktur.

20 Im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren in Gegenwart eines überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels werden mit dem selben Katalysator jedoch noch wesentlich bessere Leistungsdaten erzielt.

**Tabelle 4 Vergleich des erfundungsgemäßen Härtungsverfahrens unter überkritischen Bedingungen mit der konventionellen Rieselbetthärtung**

Kat.-Nr.	Katalysator- bezeichnung/ Korndurch- messer	Hydrier- aktivität A	JZ-Abnahme [1/h]	spezifische JZ-Abnahme [1/hxg aM]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter	Verfahren
2	1 % Pd/OFP	22,8	1821	331091	0,078	60° C, 100 bar CO <sub>2</sub> + Überstöchiom. H <sub>2</sub> LHSV 15 h <sup>-1</sup>	nach Erfindung
<b>Linolsäureethylester</b>							
2	1 % Pd/OFP	9,2	730,5	132818	0,226	s.o. jedoch N, anstelle von CO <sub>2</sub>	konventio- nelles Rieselbett

aM = aktives Metall

Beispiel 3

In einer dritten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Hydrieraktivität und der cis/trans-Isomerisierung von der Raumgeschwindigkeit bestimmt. Die Tabelle 5 enthält die 5 Ergebnisse für die Raumgeschwindigkeiten (LHSV) 5, 10, 15, 30 und 60 h<sup>-1</sup>.

Konventionelle Rieselbetthärtungen sind diffusions-limitiert, d. h. die Hydrierbarkeit wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden an die katalytisch 10 aktiven Zentren und von ihnen weg begrenzt. Eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit führt deshalb zu keiner stärkeren katalytischen Umsetzung. Die Ergebnisse der Tabelle 5 zeigen dagegen, daß das erfundungsgemäße Hydrierverfahren selbst bei Raumgeschwindigkeiten von 60 h<sup>-1</sup> noch kinetisch 15 kontrolliert ist, d. h. die katalytische Umsetzung wird nicht durch Diffusionsprozesse im Katalysator begrenzt, sondern hängt nur davon ab, mit welcher Geschwindigkeit das Reaktionsgemisch dem Katalysatorbett zugeführt wird.

Die Katalysatoraktivität nimmt daher mit steigender 20 Raumgeschwindigkeit linear zu. Parallel dazu wird eine verminderte Bildung von trans-Isomeren beobachtet.

Oberhalb einer Raumgeschwindigkeit von 15 h<sup>-1</sup> nimmt die Katalysatoraktivität nicht mehr linear jedoch noch deutlich zu. Gleichzeitig werden geringfügig mehr trans-Isomere 25 gebildet.

**Tabelle 5** Abhängigkeit der Aktivität und cis/trans-Isomerisierung von der Raumgeschwindigkeit bei der Überkritischen Hydrierung mit Pd/OFP

Kat.-Nr.	Katalysator- bezeichnung/ Korndurch- messer	LHSV [h <sup>-1</sup> ]	Hydrier- aktivität A	JZ-Abnahme [h <sup>-1</sup> ]	spezifische JZ-Abnahme [1/hgAm]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter
2	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	5	6,7	526	95636	0,161	60° C, 100 bar CO <sub>2</sub> + Überstöchiom. H <sub>2</sub>
2	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	10	14,3	1.151	209273	0,105	Linolsäureethylester
2	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	15	22,8	1.821	331091	0,078	60° C, 100 bar CO <sub>2</sub> + Überstöchiom. H <sub>2</sub>
2	"	30	35,0	2581	566500	0,199	Linolsäureethylester
2	"	60	52,3	3862	847650	0,280	"

Beispiel 4

In einem Verfahrensvergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und der klassischen Rieselbettährtung wurde Katalysator 2 zur selektiven Härtung von Sonnenblumenöl 5 eingesetzt. Das eingesetzte Sonnenblumenöl wies folgende Zusammensetzung auf:

C<sub>18:3</sub> : 1 Gew.-%  
C<sub>18:2</sub> : 64,8 Gew.-%  
C<sub>18:1</sub> : 21,0 Gew.-%  
10 Rest : gesättigte Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge

Als überkritisches Lösungsmittel wurde ein Gasgemisch aus 75 Vol.-% Kohlendioxid und 25 Vol.-% Propan eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 6 dargestellt.

15 Auch in der selektiven Härtung von Triglyceriden (hier: Sonnenblumenöl) zeigt sich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl hinsichtlich der Aktivität als auch hinsichtlich der Selektivität. Die Erhöhung der Hydrieraktivität mit der Raumgeschwindigkeit 20 (LHSV) deutet darauf hin, daß die Reaktion nicht durch den Stofftransport limitiert ist. Es können ähnliche Hydrierkapazitäten wie in der selektiven Härtung von Linolsäure-ethylestern (s. Tabelle 5) erzielt werden.

Beispiel 5

25 In einem weiteren Verfahrensvergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und der klassischen Rieselbettährtung wurden die Katalysatoren 2 und 10 zur Durchhärtung von Fettsäure eingesetzt. Die eingesetzte Fettsäure hatte die Jodzahl von 88,1 und eine Säurezahl von 202,0. Sie wies 30 folgende Zusammensetzung auf:

C<sub>18:2</sub> : 14,5 Gew.-%

C<sub>18:1</sub> : 77,5 Gew.-%

Rest : gesättigte Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge

Die Säurezahl (SZ) dient zur Bestimmung des Gehalts an freien  
5 organischen Säuren in Fetten (Vorschrift s. Deutsches  
Arzneibuch 7. Auflg., 1968) und ist ein Maß für die  
Selektivität der Härtung. Die Säurezahl sollte während der  
Härtung möglichst konstant bleiben. Lediglich die Jodzahl  
(JZ) als Maßzahl für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren  
10 in Fetten sollte reduziert werden. Ziel der technischen  
Härtung ist die Verminderung der Jodzahl bis auf Werte unter  
1 zur Verbesserung von Farbe, Geruch und Hitzestabilität

Mit dem Pd/OFP-Katalysator (siehe Tabelle 7) können in  
Gegenwart einer überkritischen Phase nahezu dreifach höhere  
15 Hydrieraktivitäten erzielt werden als in der Rieselbettphase.  
Auch die Säurezahl als Maßzahl für die Selektivität der  
Härtung bleibt in der überkritischen Härtung, offensichtlich  
durch die deutlich niedrigere Temperatur bedingt, auf einem  
höheren Niveau.

20 Die Hydrieraktivitäten des Pd/OFP-Katalysators in Gegenwart  
einer überkritischen Phase sind 34 - 79-fach höher als im  
Vergleich mit klassischen Katalysatoren (Nr. 7, 8 und 9) in  
der Rieselbettphase. Die Säurezahlen können in diesem  
Vergleich nicht berücksichtigt werden, da Fettsäuren  
25 unterschiedlicher Qualität mit unterschiedlichen Säurezahlen  
eingesetzt wurden.

Auch bei einer Raumgeschwindigkeit (LHSV) von 6,2 h<sup>-1</sup> lassen  
sich mit dem 1 % Pd/OFP-Katalysator noch Jodzahlen deutlich  
unter 1 erzielen.

30 Selbst mit klassischen Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren können in  
Gegenwart einer überkritischen Phase höhere Aktivitäten und  
Selektivitäten erzielt werden. Entscheidend hierfür ist  
wahrscheinlich die Reaktionsführung bei deutlich geringerer

Temperatur, die eine verminderte Desaktivierung durch Nickel-Seifenbildung zur Folge hat.

Beispiel 6

Zur selektiven Härtung von Linolsäureethylester sowohl in der  
5 Rieselbettphase als auch in dem erfindungsgemäßen Verfahren  
wurde ein Cordierit Monolith mit einem Aluminiumoxid-Washcoat  
und einer Palladium-Belegung eingesetzt. Die Zellenzahl des  
Monolithen betrug 400 CPSI, entsprechend ca. 62 Zellen/cm<sup>2</sup>.  
Der eingesetzte Monolith wies bei einem Katalysatorvolumen  
10 von 8,6 ml eine Pd-Belegung von 78 mg auf.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Mit dem  
erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich bei deutlich  
niedrigerer Temperatur sowohl eine höhere Aktivität als auch  
eine höhere Selektivität (niedrigere cis/trans-  
15 Isomerisierung) als in der Rieselbettphase erzielen.

**Tabelle 6 Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw.  
Rieselbetthärtung von Sonnenblumenöl**

Rat.-Nr.	Katalysator/ bezeichnung/ Korndurch- messer	Hydrier- aktivität A [h <sup>-1</sup> ]	JZ-Abnahme spezifische JZ-Abnahme [1/h·g·M]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter	Verfahren
2	1,0% Pd/OFP	14,9	1087	209900	0,27 60°C, 100 bar CO <sub>2</sub> /Propan + überstöchiom. H, LHSV 16,7 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
2	"	21,4	1559	301100	0,21 s.o., LHSV 26,3 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
2	"	3,5	127,4	24600	0,32 60°C, 5 bar H <sub>2</sub> , LHSV 14,9 h <sup>-1</sup>	Rieselbett

**Tabelle 7**  
Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw.  
Rieselbetthärtung bei der Durchhärtung von Fettsäuren mit einer anfänglichen  
Jodzahl von 88,1 und einer Säurezahl von 202,0

Kat.-Nr.	Bezeichnung/ Korndurch- messer	Hydrier- aktivität A	JZ-Abnahme [1/h]	spezifische JZ-Abnahme [1/h · gM]	End- Jodzahl	Säure- zahl	Reaktionsparameter	Verfahren
2	1% Pd/OFP 0,4-0,8 mm	7,9	458	112700	0,29	200,8	120°C, 140 bar CO <sub>2</sub> , überstöchiom. H, LHSV 6,2 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
2	"	2,7	191	42000	42,1	197,8	170°C, 20 bar H <sub>2</sub> , LHSV 5,0 h <sup>-1</sup>	Rieselbett
10	54% Ni/SiO <sub>2</sub> 0,45-1,0 mm	0,03	387	420	22,3	198,3	120°C, 140 bar CO <sub>2</sub> , überstöchiom. H, LHSV 5,0 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
10	"	0,01	203	223	23,5	197,2	170°C, 20 bar H <sub>2</sub> , LHSV 5,0 h <sup>-1</sup>	Rieselbett
7	2% Pd/TiO <sub>2</sub>	0,12	57,8	2890	0,16	202,6	170°C, 20 bar H <sub>2</sub> , LHSV 1,07 h <sup>-1</sup>	gemäß DE 41 00 502
8	2% Pd/C	0,23	57,2	5720	0,74	203,4	dest. Fettsäure	
9	0,5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	48	9600	39	-	60°C, 21,1 bar H <sub>2</sub> , LHSV 1 h <sup>-1</sup> Fettsäure (Ölsäure)	gemäß DOS 23 10 958

**Tabelle 8** Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der Überkritischen bzw.  
Rieselbetthärtung

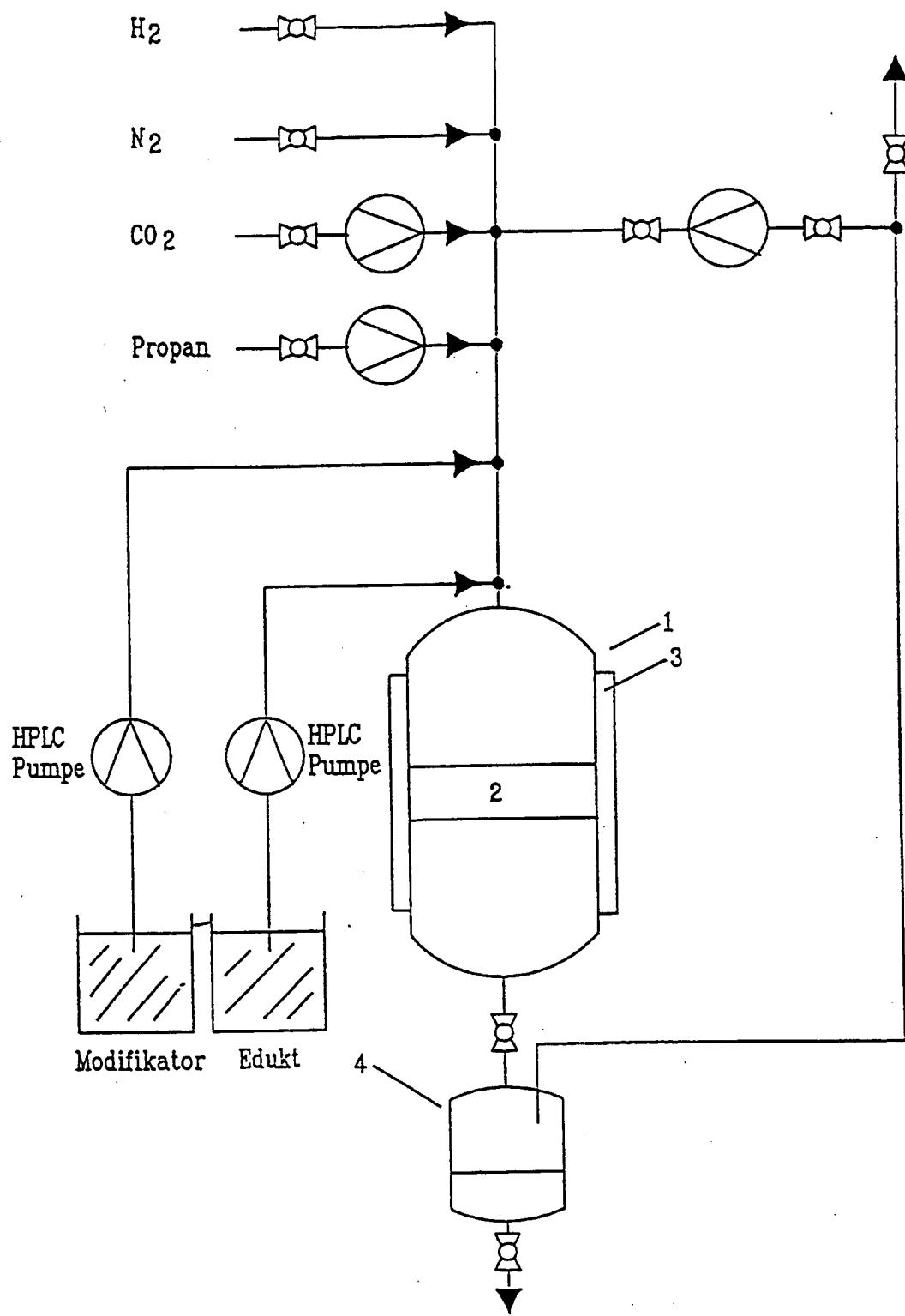
Kat.-Nr.	Katalysator- bezeichnung/ Korndurch- messer	Hydrier- aktivität A [h <sup>-1</sup> ]	JZ-Abnahme [h <sup>-1</sup> ]	spezifische JZ-Abnahme [1/h·g·M]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter	Verfahren
11	Pd-Monolith	2,00	530	6800	0,27	60 °C, 100 bar CO <sub>2</sub> , überstöchiometrisch H <sub>2</sub> , LHSV 10 h <sup>-1</sup>	gemäß Erfindung
12	"	1,79	472	6058	0,38	170 °C, 20 bar H <sub>2</sub> , LHSV 10 h <sup>-1</sup>	Rieselbett- bedingungen Linolsäureethylester

**Härten von Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern****Patentansprüche**

- 5 1. Verfahren zum kontinuierlichen Hydrieren von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett, dadurch gekennzeichnet, daß die Fette, Fettsäuren oder Fettsäureester zusammen mit dem für die Hydrierung benötigten Wasserstoff und in Gegenwart eines überkritischen Mediums oder Lösungsmittels an einem Katalysator umgesetzt werden und daß anschließend die Fette oder Fettsäuren durch Entspannen des überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels von diesem abgetrennt werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung am Katalysator bei Temperaturen zwischen der kritischen Temperatur  $T_{kr}$  des Lösungsmittels und  $7 \cdot T_{kr}$ , und bei Drucken zwischen dem 0,8-fachen des kritischen Drucks  $P_{kr}$  des Lösungsmittels und  $6 \cdot P_{kr}$ , durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel überkritisches Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid, Propan oder Pentan oder binäre oder ternäre Gemische davon, gegebenenfalls unter Zusatz von Modifikatoren, verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Katalysatoren Platingruppenmetalle, Nickel oder  
Kupfer gegebenenfalls zusammen mit Promotoren auf  
geformten Trägern eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Träger kugelförmig sind und Durchmesser im  
Bereich zwischen 0,1 und 3,0 mm aufweisen und daß die  
Platingruppenmetalle auf diesen Trägern in einer  
äußereren Schale mit einer Dicke von 10 bis 40 µm  
aufgebracht sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei dem Material der Träger um Organo-  
siloxan-Polykondensate, um Organosiloxanamin-  
Copolykondensate oder um polymere, sekundäre und/oder  
tertiäre Organosiloxanaminverbindungen handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Katalysator als Beschichtung auf einem inerten  
monolithischen Tragkörper in Form einer Schaumkeramik  
oder eines metallischen oder keramischen Wabenkörpers  
aufgebracht ist.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Katalysator zu einem monolithischen Wabenkörper  
verformt ist.

1 / 1



Figur 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11C3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO,A,94 06738 (UNICHEMA CHEMIE B.V.) 31 March 1994 see page 4, line 23 - line 29 see page 5, line 19 - line 25 see claims 1,2,5,6,13 ---	1,3,4
A	GB,A,1 481 958 (COAL INDUSTRY(PATENTS)) 3 August 1977 see page 1, line 42 - line 85 see claim 1 --- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'B' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

16 May 1995

Date of mailing of the international search report

31/05/95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
EP 95/00456

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE FSTA INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANFURT/MAIN, DE 73-07-N0360, N.G. KRUPENYA ET AL. 'Selectivity of the hydrogenation of cottonseed oil in saturated hydrocarbons, on a stationary catalyzer' see abstract &amp; IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII, PISHCHEVAYA TEKHOLOGIYA, no. 3, 1972 pages 67-69, -----</p>	1

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/EP 95/00456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9406738	31-03-94	AU-B- 4957193	12-04-94
GB-A-1481958	03-08-77	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/00456

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C11C3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C11C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO,A,94 06738 (UNICHEMA CHEMIE B.V.) 31.März 1994 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 29 siehe Seite 5, Zeile 19 - Zeile 25 siehe Ansprüche 1,2,5,6,13 ---	1,3,4
A	GB,A,1 481 958 (COAL INDUSTRY(PATENTS)) 3.August 1977 siehe Seite 1, Zeile 42 - Zeile 85 siehe Anspruch 1 --- -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  16.Mai 1995	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  31 / 05 / 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Dekeirel, M

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen  
PCT/EP 95/00456

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE FSTA          INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE          (IFIS), FRANFURT/MAIN, DE          73-07-N0360,</p> <p>N.G. KRUPENYA ET AL. 'Selectivity of the hydrogenation of cottonseed oil in saturated hydrocarbons, on a stationary catalyst'          siehe Zusammenfassung          &amp; IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII,          PISHCHEVAYA TEKHOLOGIYA,          Nr. 3, 1972          Seiten 67-69,</p> <p>-----</p>	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9406738	31-03-94	AU-B- 4957193	12-04-94
GB-A-1481958	03-08-77	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**